

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-36662

⑪ Int. Cl.

C 23 C 16/24  
16/48

識別記号

庁内整理番号

8218-4K  
8218-4K

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月25日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 減圧気相法

⑮ 特 願 昭58-145267

⑯ 出 願 昭58(1983)8月8日

⑰ 発 明 者 山 崎 舜 平

東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ  
ネルギー研究所内

⑱ 出 願 人 株式会社半導体エネ  
ルギー研究所

東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

明 相 否

1. 発明の名称

減圧気相法

2. 特許請求の範囲

1. 減圧下にポリシランを主成分とする反応性気  
体を導入し、被形成面に水素が添加された非  
晶結晶性を主成分とする被膜を作製するに  
係し、前記反応性気体のポリシランを370 -  
650 °Cの温度に加熱するとともに、前記被膜  
表面は150 - 350 °Cに保持させたことを特徴  
とする減圧気相法。

2. 減圧下にシランを主成分とする反応性気体を  
導入し、被形成面に水素が添加された非晶結  
晶性を主成分とする被膜を作製するに際し、  
前記反応性気体のシランを370 - 650 °Cの温  
度に加熱するとともに、前記被膜表面は150  
- 350 °Cに保持させ、さらに加えて300nm 以  
下の波長の紫外光または8μm以上の遠赤外光  
の光エネルギーを被形成面または反応性気体  
に照射することを特徴とする減圧気相法。

(1)

3. 発明の具体的な説明

この発明は、低減圧気相法(LT CVD法という)  
によりポリシランを主成分とする被膜を作製する  
方法に関する。

この発明は反応性気体のポリシランを370 - 650  
°Cの温度に加熱し、分解するとともに、被形成面  
を150 - 350 °Cの温度に保持することにより、水  
素が再結合中心中和剤として添加されたアモルフ  
ス構造を含む結晶性を主成分とする非晶結晶半導  
体を作製する方法に関する。

この発明はモノシランを含むシランの反応性気  
体を用いてLT CVDを行うに際し、同時に300nm 以  
下の波長の紫外光を被形成面または反応性気体  
に照射することにより、反応性気体を高密度化し、  
さらにその被膜形成速度を大きくすることを特徴  
としている。即ち、光CVD法とLT CVD法とを併用  
することを特徴としている。

この発明は、プラズマCVD法を用いた場合に設  
置される被膜形成面をスパッタ(削削)するこ  
となく、加えて実質的な被膜成長速度を高速化

(2)

せしめることを特徴としている。

従来、減圧気相法（以下 CVD 法という）は、反応室内を減圧下とし、被形成面を有する基板が最も温度が高く、反応性気体の流速がそれに比べて遅いまたは低い方法であった。

その一例として、本発明人による発明（特公昭51-1389 多結晶半導体被膜の形成方法、特公昭57-49133 半導体被膜の形成方法、特公昭53-14518 酸化珪素被膜の作成方法、特公昭53-33667 半導体装置作製方法、特公昭56-52877 酸化珪素被膜の作成方法）が知られている。

しかし本発明方法はこれらとは逆に、被形成面の温度が反応性気体の温度に比べて低い温度としていることを特徴とする低圧気相反応方法に関する。さらに本発明は反応性気体として、ポリシランを用いた LT CVD 法またはシランを用いた光エネルギーを用いた LT CVD 法を特徴とし、その結果、被形成面の温度を 150 ~ 350 °C とすることにより形成される半導体被膜中には 1 ~ 15 at. % の酸素に水素が添加されていることをその構成要件とし、半

(3)

導体被膜の形成に際し、被形成面をスパッタ（附属）させることなく、50 分/分以上の低い被膜成長速度を得たものである。

以下に図面によって本発明を記す。

第 1 図は本発明に用いられた模型 CVD 装置の概要を示す。

図面において、反応系 (10) は石英反応炉 (2)、300 nm 以下の波長の光、例えば 185 nm, 254 nm の光エネルギーを供給する水銀灯 (9)、反応性気体を供給する外部加熱を行う低圧加熱炉 (3)、被膜が石英上にコートされないようにする抽気 (4B)、被形成面を有する基板 (1)、基板ホルダ (4)、ホルダの温度を所定の温度とする冷却媒体の供給部 (5)、流量計 (6)、ノズル (8) にて作製した。

基板 (1) を所定の温度 150 ~ 350 °C に加熱した後、真空ポンプ (7) にて外部に放出している。

この図面では冷却媒体として直管を用いた。ガス系 (20) は (26) よりポリシラン（主成分をジシラン (SiH<sub>4</sub>) とする）またはシラン一般にはモノシラン (SiH<sub>3</sub>) を流量計 (29)、バルブ (28)

(4)

を経て加えた。またキャリアガスまたはページ用ガスである水素を (27) より供給した。

排気系 (30) はバルブ (13) を通て真空ポンプ (12) により排気する。

第 2 図は第 1 図の反応炉で LT CVD 法にて作製した場合の被膜成長速度を示す。

図面において、被膜面の温度と被膜成長速度との関係を示す。曲線 (15) は空間の温度 370 °C、さらに 500 °C (16)、570 °C (17)、650 °C (18) をそれぞれ有している。この場合ジシランは 5 cc / 分であり、圧力は 160 torr 以下の減圧下ここでは 10 ~ 0.5 torr 特に 2 torr とした。これをジシランではなくモノシラン (SiH<sub>3</sub>) を用いると、曲線 (14) が得られるのみであった。実用上の被膜成長速度 (50 分/分以上) を水素を含有する 400 °C 以下、好ましくは 350 ~ 150 °C の温度で有せしめることは不可能であった。

他方、本発明に示されるごとく、ポリシランを用いることは、被膜成長速度を 50 分/分 ~ 150 分/分と実用上可能な範囲で行うことができ、さ

(5)

めて有効であることが判明した。

第 2 図において、反応空間の温度をそれぞれ 650 °C (曲線 18)、570 °C (曲線 17)、470 °C (曲線 16)、370 °C (曲線 15) とし、各曲線が得られた。

さらに被膜面の温度を 150 °C 以下とすると、形成されるものが被膜に加えてフレークが混在して、実用上半導体の特性を得ることができなかった。かかる反応温度に対し、300 nm 以下の波長を有する紫外光 (5 ~ 500 mW / cm<sup>2</sup> 例えは 250 mW / cm<sup>2</sup>) を照射して、フォトリソ CVD として実証した。すると被膜成長速度をモノシランを用いた場合でも曲線 (14) より曲線 (24) にさらに向上させることができた。さらに重要なことは、形成された被膜の電気特性に見られる。即ち、第 1 図に示すごとく、紫外光 (254 nm, 185 nm) を照射すると、そのシリコン膜の不純度を添加していない場合であっても、1 mJ (100 mW / cm<sup>2</sup>) にて  $8 \times 10^{-4}$  (ccm)<sup>2</sup>、増幅率  $3 \times 10^{-4}$  (ccm)<sup>2</sup> を得ることができた。紫外光を照射しない場合は、 $1 \times 10^{-4}$  (ccm)<sup>2</sup> と  $1 \times 10^{-4}$  (ccm)<sup>2</sup> であった。即ちフォトリソシテビ

(6)

を1倍以上向上させることが判明した。

これを紫外光を用いてポリシランの反応性気体とする場合も6桁のフォトンシテビティを得ることができた。

本発明方法において、その不純物の含有量をSI 15 (カノメ社製3F型) およびFT18 (フーリエ型赤外線分光器) で調べると、その中にある酸素は  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$  以下であり、炭素は  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$  以下であった。これは本発明方法においては、不純物として水または炭化水素がかかる温度でジシランと反応せず、結果としてその反応生成物としての酸化生成、炭化生成を被膜中に取り込まないためと推定される。

このことはPCVD法 (プラズマ気相反応法) と比べた場合、その不純物混入の程度が一般には  $1 \sim 20 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$  であることを考えると、出発材料の純度に対し、工業的な余裕を有せしめることができることが判明した。

また紫外光を照射した場合、反応性気体がモノシランであっても、その被膜成長速度が第2図曲

線 (14) より曲線 (24) に近接することが可能となった。このため、光エネルギーは1KW (出力) (基板面積  $2 \times 20 \text{ cm}^2$  (40  $\text{cm}^2$ )  $250 \text{ W/cm}^2$ ) であった。

水相法を用いることなく、シランを分解することが370 ~ 650 °C の温度の熱エネルギーを用いることにより可能となったことは、合わせて工業的効果大きい。特にポリシランは1g当たり  $1 \sim 2$  万円するに對し、モノシランは1g当たり100 ~ 130 円であることを考えると、反応に光エネルギーを必要としても工業的従事ベースにのるものと推定される。

また本発明方法において、反応性気体としてLT CVD法においては、ポリシランを用いたこと、または光エネルギーを用いてLT CVD法においてはモノシランまたはポリシランを用いたことを特徴としている。しかしかかる本発明方法を実施するはこれらはE膜またはV膜の不純物であるジボランまたはフォスヒンを同時に添加したPまたはN型の水素の添加されたシリコン半導体を形成してもよい。

(7)

(8)

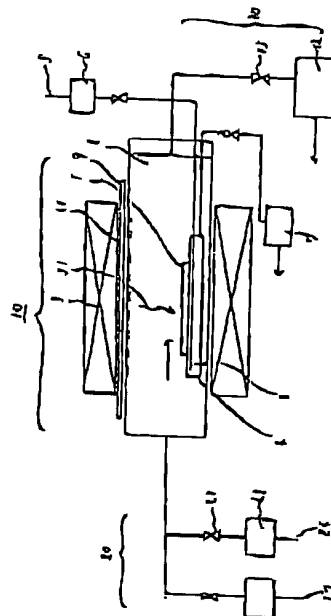
本発明において、8  $\mu$  以上の波長外特にSI—IIの典型吸収が起る10~13  $\mu$  の波長において0.1 ~ 1W/cm<sup>2</sup> の光エネルギーを加えることも紫外光照射と同様に有効である。

さらにシリコン半導体の添加物としてフォスヒン、メタン、ゲルマンに添加して、 $\text{Si}_x\text{C}_y$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{Si}_x\text{H}_y$  ( $0 < x < 4$ ),  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  ( $0 < x < 1$ ) を作ることは可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いた装置の概略を示す。

第2図は本発明方法で得られた被膜成長速度の特性を示す。



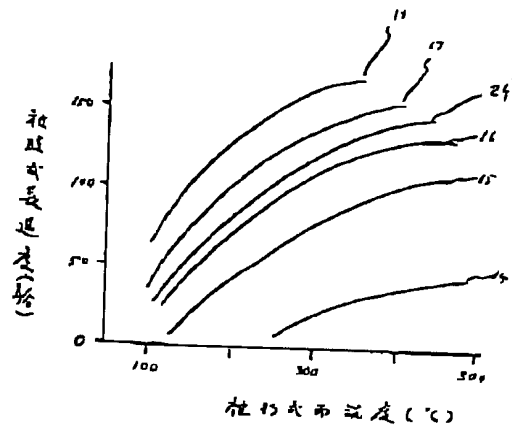
第1図

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 隆 平

(9)



第2图